

PHOTORESPONSIVE COMPOSITION CONTAINING POLYMETHINE PIGMENT, OPTICAL ELEMENT USING THE COMPOSITION AND OPTICAL CONTROL METHOD

Patent number: JP8320536
Publication date: 1996-12-03
Inventor: KASAI TOSHIKI; KAI MASAKATSU; UENO ICHIRO;
TANAKA NORIO; TAKARADA SHIGERU
Applicant: VICTOR CO OF JAPAN LTD;; DAINICHISEIKA COLOR
& CHEM MFG CO LTD
Classification:
- International: G03C1/73; C07D309/34; C09B23/00; G02B1/04;
G02F1/01; G02F1/35; G11B7/24
- european:
Application number: JP19960054563 19960312
Priority number(s):

Abstract of JP8320536

PURPOSE: To obtain a photoresponsive composition exhibiting photoresponsiveness of sufficient magnitude and rate with as low an optical power as possible by incorporating a specified polymethine pigment as the pigment.

CONSTITUTION: This photoresponsive composition responds to a light of specified wavelength and reversibly changes the transmittance and/or refractive index of a light of another wavelength, and a polymethine pigment shown by $(\phi_1-(CR_1=CR_2)_n-CH=\phi_2)X$ is incorporated as the pigment. In the formula, ϕ_1 is a univalent heterocyclic ring residue linked to a methine group with carbon atom, the residue may have a substituent, ϕ_2 is a bivalent heterocyclic ring residue linked to the carbon atom and methine chain, the residue may have a substituent, (n) is an integer of 0, 1, 2, or ≥ 3 , and X is a counter anion chemically inert to the cationic part of the pigment. Besides, the chemical inertness means that the X does not react chemically with the cationic part of the pigment and electrostatically interacts with the pigment as a mere ion species.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-320536

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
C 0 7 D 309/34			C 0 7 D 309/34	
C 0 9 B 23/00			C 0 9 B 23/00	K
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
G 0 2 F 1/01			G 0 2 F 1/01	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-54563

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-58414

(32) 優先日 平7(1995)3月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 河西 利記

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

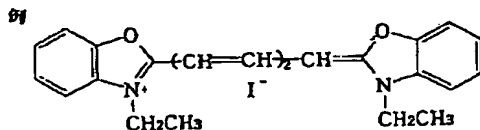
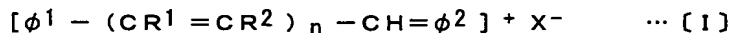
(54) 【発明の名称】 ポリメチン色素を含有する光応答性組成物およびそれを用いる光学素子および光制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 可能な限り低い光パワーで充分な大きさおよび速度の光応答を示す光応答性組成物、それを用いる光学素子および光制御方法を提供する。

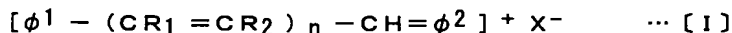
【解決手段】 特定の波長の光に感応して他の光の透過率を可逆的に増減させる光応答性組成物であって、色素として下記一般式〔I〕で表されるポリメチン色素を含有する光応答性組成物で光学素子を構成し、この光学素

子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率を可逆的に増減させて該光学素子を透過する信号光の強度変調を行う光制御方法において、前記制御光および信号光を収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および信号光を前記光学素子中において同一光路で伝播させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 特定の波長の光に感応して他の波長の光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させる光



ここで、

ϕ^1 は、炭素原子でメチン鎖に結合している 1 価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良く、 ϕ^2 は、炭素原子でメチン鎖に結合している 2 価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良く、 n は 0、1、2、または 3 以上の整数であり、 n が 1 以上のとき、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、カルボン酸エステル残基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアミノ基を表し、この基は置換基を有していても良く、 n が 2 以上のとき、 R^1 および R^2 はそれぞれ相異なっても良く、または互いに結合して環を形成しても良く、 X^- は、上記ポリメチン色素のカチオン部分に対して化学的に不活性なカウンターアニオンを表す。

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリメチン色素をマトリックス材料中に溶解または分散させて成る光学素子。

【請求項 3】 請求項 2 記載の光学素子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させて該光学素子を透過する信号光の強度変調および／または光束密度変調を行う光制御方法において、

前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置することを特徴とする光制御方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする光制御方法。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 記載の光制御方法において、

前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点位置と前記光学素子との位置関係を変化させること、および／または、前記光学素子を透過した前記信号光の光束を受光する範囲を変化させることにより、

前記制御光の照射によって、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答と前記信号光の光束密度が増減する光応答との、両方、またはどちらか一方を選択して取り出すことを特徴とする光制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光通信、光情報処

理などの光エレクトロニクスおよびフォトリソグラフィ分野において有用な光応答性組成物およびそれを用いる光学素子および光制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 超高速情報伝達・処理を目的として、光の多重性、高密度性に着目した光エレクトロニクスおよびフォトリソグラフィ分野において、光学材料または光学組成物を加工して作成した光学素子に光を照射することで引き起こされる透過率や屈折率の変化を利用して、電子回路技術を用いずに、光の強度（振幅）または周波数（波長）を変調しようとする光・光制御方法の研究開発が盛んに進められている。また、光の特徴を活かして、並列光論理演算や画像処理を行おうとする場合、光ビームの断面に光強度分布変化など、何等かの変調を行うための「空間光変調器」が極めて重要であり、ここへも光・光制御方法の適用が期待される。

【0003】 光・光制御方法への応用が期待される現象としては可飽和吸収、非線形屈折、フォトリフラクティブ効果などの非線形光学効果、およびフォトリソグラフィ現象が広く注目を集めている。

【0004】 一方、第一の波長帯域の光で励起された分子が、分子構造の変化を伴わずに第一の波長帯域とは異なる第二の波長帯域において新たに光吸収を起こす現象も知られており、これを「励起状態吸収」もしくは「誘導吸収」、または「過渡吸収」と呼ぶことができる。

【0005】 励起状態吸収の応用を試みた例としては、次のようなものがある。例えば、特開昭 53-137884 号公報にはポルフィリン系化合物と電子受容体を含んだ溶液または固体に対して波長の異なる少なくとも二種類の光線を照射し、この照射により一方の波長の光線が有する情報を他方の光線の波長に移すような光変換方法が記載されている。

【0006】 特開昭 55-100503 号公報および特開昭 55-108603 号公報には、ポルフィリン誘導体などの有機化合物の基底状態と励起状態の間の分光スペクトルの差を利用し、励起光の時間的な変化に対応して伝搬光を選択するような機能性の液体コア型光ファイバーが記載されている。

【0007】 特開昭 63-89805 号公報には、光によって励起された三重項状態から更に上位の三重項状態への遷移に対応する吸収を有するポルフィリン誘導体などの有機化合物をコア中に含有しているプラスチック光ファイバーが記載されている。

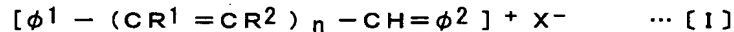
【0008】 特開昭 63-236013 号公報には、クリプトシアニンなどのシアニン色素の結晶に第一の波長の光を照射して分子を光励起した後、第一の波長とは異

なる第二の波長の光を前記分子に照射し、第一の波長の光による光励起状態によって第二の波長の光の透過または反射をスイッチングするような光機能素子が記載されている。

【0009】特開昭64-73326号公報にはポルフィリン誘導体などの光誘起電子移動物質をマトリックス材料中に分散した光変調媒体に第一および第二の波長の光を照射して、分子の励起状態と基底状態の間の吸収スペクトルの差を利用して光変調するような光信号変調媒体が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上のような従来技術は、実用に足りる大きさの透過率変化または屈折率変化を引き起こすためには非常に高密度の光パワーを必要としたり、光照射に対する応答が遅かった



ここで、 ϕ^1 は、炭素原子でメチン鎖に結合している1価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良い。

【0014】 ϕ^2 は、炭素原子でメチン鎖に結合している2価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良い。

【0015】 n は0、1、2、または3以上の整数である。

【0016】 n が1以上のとき、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、カルボン酸エステル残基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアミノ基を表し、この基は置換基を有しても良い。カルボン酸エステル残基の例としては、アセトキシ基などがある。

【0017】 n が2以上のとき、 R^1 および R^2 はそれぞれ相異なっても良く、または互いに結合して環を形成しても良い。

【0018】 X^- は、上記ポリメチン色素のカチオン部分に対して化学的に不活性なカウンターアニオンを表す。「化学的に不活性な」とは、上記ポリメチン色素のカチオン部分とは化学反応せず、それに対して単なるイオン種として静電的に相互作用することをいう。 X^- としては、例えば、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-)、パークロラートイオン (ClO_4^-)、テトラフルオロボラートイオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフォラートイオン (PF_6^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硫酸水素イオン (HSO_4^-)、p-トルエンスルホナートイオン ($C_6H_4SO_3^-$)、ベンゼンスルホナートイオン ($C_6H_5SO_3^-$)、メタンスルホナートイオン ($CH_3SO_3^-$)、トリフルオロメタンスルホナートイオン ($CF_3SO_3^-$)、酢酸イオン (CH_3COO^-)、トリクロロ酢酸イオン (CCl_3COO^-)、またはトリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) など

りするため、いずれも実用化されていないというのが現状である。

【0011】本発明は以上のような課題に鑑みなされたものであり、その目的は、上記従来技術の欠点を解消し、可能な限り低い光パワーで、十分な大きさと速度の光応答を示す光応答性組成物、それを用いる光学素子および光制御方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る光応答性組成物は、特定の波長の光に感応して他の波長の光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させる光応答性組成物であって、色素として下記的一般式〔I〕で表されるポリメチン色素を含有することを特徴とする。

【0013】

のアニオンを挙げることができる。

【0019】本願の請求項2記載の発明は、請求項1記載のポリメチン色素をマトリックス材料中に溶解または分散させて成る光学素子である。

【0020】本願の請求項3記載の発明に係る光制御方法は、請求項2記載の光学素子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させて該光学素子を透過する信号光の強度変調および／または光束密度変調を行う光制御方法において、前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置することを特徴とする。

【0021】本願の請求項4記載の発明に係る光制御方法は、請求項3記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする。

【0022】本願の請求項5記載の発明に係る光制御方法は、請求項3または4記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点位置と前記光学素子との位置関係を変化させること、および／または、前記光学素子を透過した前記信号光の光束を受光する範囲を変化させることにより、前記制御光の照射によって、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答と前記信号光の光束密度が増減する光応答との、両方、またはどちらか一方を選択して取り出すことを特徴とする。

【0023】〔ポリメチン色素〕本発明で用いられる前記一般式〔I〕で表されるポリメチン色素としては、公知のものを使用することができる。

【0024】前記ポリメチン色素の具体例を化学式として図1から図20に例示する。なお、これらの色素のアニオン部分はヨウ素イオン(I^-)の場合を例示したが、ヨウ素イオンを塩素イオン(Cl^-)、臭素イオン(Br^-)、パークロラートイオン(ClO_4^-)、テトラフルオロボラートイオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェートイオン(PF_6^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硫酸水素イオン(HSO_4^-)、p-トルエンスルホナートイオン($CH_3C_6H_4SO_3^-$)、ベンゼンスルホナートイオン($C_6H_5SO_3^-$)、メタンスルホナートイオン($CH_3SO_3^-$)、トリフルオロメタンスルホナートイオン($CF_3SO_3^-$)、酢酸イオン(CH_3COO^-)、トリクロロ酢酸イオン(CCl_3COO^-)、またはトリフルオロ酢酸イオン(CF_3COO^-)などの各種アニオンに置き換えたものも使用することができる。

【0025】また、複数種類のアニオンが混在していても良い。

【0026】更に、アニオン部分がカルボン酸残基やスルホン酸残基の形で、置換基としてポリメチン色素に結合して分子内塩を形成していても、有機高分子系マトリックス材料に結合していても良い。

【0027】本発明では、これらの色素を単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。

【0028】[マトリックス材料] 本発明の光応答性組成物で用いることのできるマトリックス材料は、(1) 本発明の光制御方式で用いられる光の波長領域で透過率が高いこと、(2) 本発明で用いられる色素を安定性良く溶解または分散できること、(3) 光学素子としての形態を安定性良く保つことができること、という条件を満足するものであれば任意のものを使用することができる。

【0029】無機系のマトリックス材料としては、いわゆるゾルゲル法で作成される低融点ガラス材料などを使用することができる。

【0030】例えば有機系マトリックス材料としては、種々の有機高分子材料を使用することができる。その具体例としては、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポ

リメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネイト類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネイト)類、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン、6, 12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ(γ-ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂(無水フタル酸+グリセリン)、脂肪酸変性アルキド樹脂(脂肪酸+無水フタル酸+グリセリン)、不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸+無水フタル酸+プロピレングリコール)、エポキシ樹脂(ビスフェノール類+エピクロロヒドリン)、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂などの樹脂、ポリ(フェニルメチルシラン)などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合・共縮合体が挙げられる。また、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサンまたはトリメチルクロロシラン等、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを使用することができる。

【0031】更に、これらの有機高分子化合物に前記色素の残基をモノマー単位の側鎖として、もしくは架橋基として、共重合モノマー単位として、または重合開始末端として結合させたものをマトリックス材料として使用することもできる。

【0032】[マトリックス材料中への色素の溶解または分散] これらのマトリックス材料中へ前記色素を溶解または分散させるためには、公知の方法が使用可能である。例えば、(1) 色素とマトリックス材料を共通の溶媒中へ溶解して混合した後、溶媒を蒸発させて除去する方法、(2) ゾルゲル法で製造する無機系マトリックス材料の原料溶液へ色素を溶解または分散させてからマトリックス材料を形成する方法、(3) 有機高分子系マトリックス材料のモノマー中へ、必要に応じて溶媒を用いて、色素を溶解または分散させてから該モノマーを重合ないし重縮合させてマトリックス材料を形成する方法、あるいは(4) 色素と有機高分子系マトリックス材料を共通の溶媒中に溶解した溶液を、色素および熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料の両方が不溶の溶剤中へ滴下し、生じた沈殿を濾別し乾燥してから加熱・溶融加工する方法などを適宜使用することができる。

【0033】色素とマトリックス材料の組合せおよび加

工方法を工夫することで、色素分子を凝集させ、「H会合体」や「J会合体」などと呼ばれる特殊な会合体を形成させることができることが知られているが、マトリックス材料中の色素分子をこのような凝集状態もしくは会合状態を形成する条件で使用しても良い。

【0034】マトリックス材料が親水性樹脂の場合には、先に例示した色素をスルホン化して水に可溶化したものを使用することもできる。

【0035】本発明で用いられる光応答性組成物は、その機能に支障をきたさない範囲において、加工性を向上させたり、光学素子としての安定性・耐久性を向上させるため、副成分として公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャーもしくは分散助剤などを含有しても良い。

【0036】〔光応答性組成物、信号光および制御光の設定〕本発明の光制御方法で利用される光応答性組成物、信号光の波長帯域、および制御光の波長帯域は、使用目的に応じて適切な組合せを選定し、用いることができる。具体的な設定手順としては、例えば、まず使用目的に応じて信号光の波長もしくは波長帯域を決定し、これを制御するのに最適な光応答性組成物と制御光の波長の組合せを選定する方法がある。この方法とは逆に、使用目的に応じて信号光と制御光の波長の組合せを決定してから、この組合せに適した光応答性組成物を選定する方法もある。

【0037】本発明で用いられる光応答性組成物の組成、および、前記光応答性組成物から成る光学素子中を伝播する信号光および制御光の光路長については、これらの組合せを、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率を基準にして設定することができる。例えば、光応答性組成物の組成の内、制御光および／または信号光を吸収する成分の濃度を最初に決定してから、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率が特定の値になるよう光学素子中を伝播する信号光および制御光の光路長を設定することができる。これとは逆に、装置設計上の必要に応じて光路長を特定の値に設定した後、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率が特定の値になるよう光応答性組成物の組成を調整することもできる。

【0038】〔透過率〕本発明は、可能な限り低い光パワーで充分な大きさおよび速度の光応答を光応答性の光学素子から引出すような光制御方法を提供することを目的の一つとしているが、この目的を達成するために最適な、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率の値は、それぞれ、次に示す通りである。

【0039】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、光学素子を伝播する制御光の透過率が90%以下、好ましくは60%以下、更に好ましくは40%以下になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の

設定を行うことが推奨される。

【0040】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、制御光の照射によって信号光の透過率が減少する方向の光応答を利用しようとする場合、制御光を照射しない状態において、光学素子を伝播する信号光の透過率が10%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは90%以上になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の設定を行うことが推奨される。

【0041】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、制御光の照射によって信号光の透過率が増大する方向の光応答を利用しようとする場合、制御光を照射しない状態において、光学素子を伝播する信号光の透過率が90%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは40%以下になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の設定を行うことが推奨される。

【0042】〔光学素子の形態および作成〕本発明の光学素子の形態は薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状、ファイバー状、マイクロチャンネルアレイ状、および光導波路型などの中から適宜選択することができる。

【0043】本発明の光学素子の作成方法は、光学素子の形態および使用する光応答組成物の種類に応じて任意に選定され、公知の方法を用いることができる。

【0044】例えば、薄膜状の光学素子を作成する場合は、色素およびマトリックス材料を溶解した溶液を例えばガラス板上に塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法で塗工するか、あるいは、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法で印刷すれば良い。この場合、ゾルゲル法による無機系マトリックス材料作成方法を利用することもできる。

【0045】有機高分子系マトリックス材料が熱可塑性の場合、ホットプレス法（特開平4-99609号広報）や延伸法を用いても薄膜状もしくは厚膜状の膜型光学素子を作成することができる。

【0046】板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状の光学素子を作成する場合は、例えば有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解または分散させたものを用いてキャスト法やリアクション・インジェクション・モールド法で成型することができる。また、熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料を用いる場合には、色素を溶解または分散したペレットまたは粉末を加熱熔融させてから射出成形法で加工しても良い。

【0047】ファイバー状の光学素子は、例えば、

(1) ガラスキャピラリー管の中に有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解もしくは分散させたものを流し込むか、または、毛管現象で吸い上げたものを重合させる方法、(2) 色素を溶解もしくは分散させた熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料の円柱(いわゆるプリフォーム)をガラス転移温度よりも高い温度まで加熱し、糸状に延伸してから冷却する方法などで作成することができる。

【0048】上記のようにして作成したファイバー状の光学素子を多数束ねて熱処理してから薄片状もしくは板状にスライスすることにより、マイクロチャンネルアレイ型の光学素子を作成することもできる。

【0049】導波路型の光学素子は、基板上に作成した溝の中に有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解または分散させたものを流し込んでから重合させる方法、または、基板上に形成した薄膜状光学素子をエッチングして「コア」パターンを形成し、次いで、色素を含まないマトリックス材料で「クラッド」を形成する方法によって作成することができる。

【0050】[本発明に係る光学素子を利用した光学装置] 本発明の光制御方法は、前記光応答性組成物から成る光学素子に制御光を照射し、前記制御光とは異なる波長帯域にある信号光の透過率および/または屈折率を可逆的に変化させることにより前記光学素子を透過する前記信号光の強度変調および/または光束密度変調を行う光制御方法において、前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置すること、または、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする。従って、本発明に係る光学素子を利用した光学装置は、この特徴を十分に発揮できるような構成となっていなければならない。

【0051】

【発明の実施の形態】 本発明の光学素子を利用するための光学装置の構成としては、例えば次のような構成を挙げることができる。

【0052】(1) 図21あるいは図22に示されるように、光学素子へ入射する前に制御光および信号光の2本の光ビームの光軸を揃え、同一光路を通るように調節してから光学素子へ入射させる装置構成。これは、光学素子の形態に依存しない構成である。

【0053】(2) 図22に示されるように、信号光および制御光を1本の光ファイバー型光学素子へ入射させる装置構成。

【0054】(3) 図23に示されるように、薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、

三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状などの形態の光学素子に照射された制御光および信号光の光路が光学素子内部で交差するように調節する装置構成。

【0055】(4) 図24に示されるように、信号光が通過する平面光導波路型光学素子へ垂直方向から制御光を入射させる装置構成。

【0056】(5) 信号光および制御光が各々伝播する2本の光路が、途中で1本に混合されるY字型構成の光導波路型光学素子を用いる装置構成。

【0057】(6) 鏡面に挟まれた膜型光学素子へ、制御光および信号光を、膜内を多重反射するように各々入射させるような装置構成。

【0058】上記装置の内、本発明に係る光制御方法を実施する際に用いることのできる光学装置構成としては、図21または図22に例示する装置が特に好適である。

【0059】図21にブロック図として例示された光学装置は、制御光の光源1、信号光の光源2、NDフィルター3、シャッター4、半透過鏡5、光混合器6、集光レンズ7、膜型光学素子8、受光レンズ9、波長選択透過フィルター20、光検知器11および22、並びにオシロスコープ100を構成要素とする。これらの光学素子あるいは光学部品の内、制御光の光源1、信号光の光源2、光混合器6、集光レンズ7、膜型光学素子8、受光レンズ9、および波長選択透過フィルター20は、本発明の光制御方法を実施するために必須の装置構成要素である。

【0060】なお、NDフィルター3、シャッター4および半透過鏡5は必要に応じて設けるものである。また、光検知器11および22並びにオシロスコープ100は、本発明の光制御方法を実施するためには必要ないが光制御の動作を確認するための電子装置として、必要に応じて用いられる。

【0061】図22のブロック図に機能構成が例示された装置構成は、図21の膜型光学素子8の代りに用いたファイバー型光学素子12以外は、図21の光学装置と同様の構成要素からなる。

【0062】次に、個々の構成要素の特徴ならびに動作について説明すると、まず、制御光の光源1にはレーザー装置が好適に用いられる。その発振波長および出力は、本発明の光制御方法が対象とする信号光の波長および使用する光応答性組成物の応答特性に応じて適宜選択される。レーザー発振の方式については特に制限はなく、発振波長帯域、出力、および経済性などに応じて任意の形式のものを用いることができる。また、レーザー光源の光を非線形光学素子によって波長変換してから使用しても良い。具体的には、例えばアルゴンイオンレーザー(発振波長457.9ないし514.5nm)、ヘリウム・ネオンレーザー(633nm)などの気体レー

ザー、ルビーレーザーやNd:YAGレーザーなどの固体レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどを好適に使用することができる。

【0063】信号光の光源2には、レーザー光源からのコヒーレント光だけではなく、非コヒーレント光を使用することもできる。また、レーザー装置、発光ダイオード、ネオン放電管などの単色光を与える光源の他、タングステン電球、メタルハライドランプ、キセノン放電管などからの連続スペクトル光を光フィルターやモノクロメーターで単色化して用いても良い。

【0064】先に述べたように、本発明の光制御方法で利用される光応答性組成物、信号光の波長帯域、および制御光の波長帯域は、これらの組合わせとして、使用目的に応じて適切な組合わせが選定され、用いられる。例えば、図26に示すような透過率スペクトルの光応答性組成物から成る光学素子について、信号光の光源2として発振波長694nmの半導体レーザー、および制御光の光源1として発振波長633nmのヘリウム・ネオンレーザーを選択し、これらを組合わせて用いることができる。

【0065】NDフィルター3は必ずしも必要ではないが、装置を構成する光学部品や光学素子へ必要以上に高いパワーのレーザー光が入射することを避けるため、あるいは、本発明の光学素子の光応答性能を試験するにあたり制御光の光強度を増減するために有用である。

【0066】シャッター4は、制御光として連続発振レーザーを用いた場合に、これをパルス状に明滅させるために用いられるものであり、本発明の光制御方法を実施する上で必須の装置構成要素ではない。すなわち、制御光の光源1がパルス発振するレーザーであり、そのパルス幅および発振間隔を制御できる形式の光源である場合や、適当な手段で予めパルス変調されたレーザー光を光源1として用いる場合は、シャッター4を設けなくても良い。

【0067】シャッター4を使用する場合、その形式としては任意のものを使用することができ、例えば、オプティカルチョップ、メカニカルシャッター、液晶シャッター、光カー効果シャッター、ポッケルセルなどを、シャッター自体の作動速度を勘案して適時選択して使用することができる。

【0068】半透過鏡5は、本発明の光学素子の特性や光制御方法の作用を試験する際、制御光の光強度を常時見積もるために用いられるものであり、光分割比は任意に設定可能である。

【0069】光検出器11および22は、本発明の光学素子および光制御方法による光強度の変化の様子を電気的に検出して検証するため、また、本発明の光学素子の機能を試験するために用いられる。光検出器11および22の形式は任意であり、検出器自体の応答速度を勘案して適宜選択して使用することができ、例えば光電子増

倍管やフォトダイオード、フォトトランジスターなどを使用することができる。

【0070】前記光検出器11および22の受光信号はオシロスコープ100などの他、AD変換器とコンピューターの組合せ（図示せず）によってもモニターすることができる。

【0071】光混合器6は、前記光学素子中を伝播して行く光路が制御光と信号光とで同一になるように調節するために用いられるものであり、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施するために重要な装置構成要素の一つである。光混合器6としては、偏光ビームスプリッター、非偏光ビームスプリッター、または、ダイクロックミラーのいずれも使用することができ、光分割比についても任意に設定可能である。

【0072】集光レンズ7は、信号光および制御光に共通の収束手段として、光路が同一になるように調節された信号光および制御光を収束させて前記光学素子へ照射するためのものであり、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施する際に重要な装置構成要素の一つである。集光レンズの焦点距離、開口数、F値、レンズ構成、レンズ表面コートなどの仕様については任意のものを適宜使用することができる。

【0073】受光レンズ9は、収束されて光学素子8へ照射され、透過してきた信号光および制御光を平行ビームまたは収束ビームに戻すための手段であり、この目的に適合するものであれば、任意の仕様のレンズを用いることができる。また、この目的を達するためにはレンズの代りに凹面鏡を使用することもできる。

【0074】波長選択透過フィルター20は、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施するために必須の装置構成要素の一つであり、前記光学素子中の同一の光路を伝播してきた信号光と制御光とから信号光のみを取り出すための手段の一つとして用いられる。

【0075】波長の異なる信号光と制御光とを分離するための手段としては他に、プリズムや回折格子などを使用することができる。

【0076】図21の装置構成で用いられる波長選択透過フィルター20としては、制御光の波長帯域の光を完全に遮断し、一方、信号光の波長帯域の光を効率良く透過することのできるような波長選択透過フィルターであれば、公知の任意のものを使用することができる。例えば、色素で着色したプラスチックやガラス、表面に誘電体多層蒸着膜を設けたガラスなどを用いることができる。

【0077】以上のような構成要素から成る図21の光学装置において、光源1から出射された制御光の光ビームは、透過率を加減することによって透過光強度を調節するためのNDフィルター3を通過し、次いで制御光をパルス状に明滅させるためのシャッター4を通過して、半透過鏡5によって分割される。

【0078】半透過鏡5によって分割・透過された制御光は光検出器11によって受光される。ここで、光源2を消灯、光源1を点灯し、シャッター4を開放した状態において光学素子8への光ビーム照射位置における光強度と光検出器11の信号強度との関係を予め測定して検量線を作成しておけば、光検出器11の信号強度から、光学素子8に入射する制御光の光強度を常時見積ることが可能になる。

【0079】半透過鏡5で反射した制御光は、光混合器6および集光レンズ7を通過して、光学素子8に集光照射される。膜型光学素子8を通過した制御光の光ビームは、受光レンズ9を通過した後、波長選択透過フィルター20によって遮断される。

【0080】光源2から出射された信号光の光ビームは、前記の光混合器6によって、制御光と同一光路を伝播するよう混合され、集光レンズ7を経由して、膜型光学素子8に収束・照射され、素子を通過した光は受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過した後、光検出器22にて受光される。

【0081】次に、薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状など形態の光学素子に照射された制御光および信号光の光路が、光学素子内部で交差するように調節する装置構成において、膜型光学素子8を用いた場合について図23に例示する。

【0082】ここで、光源1から出射された制御光の光ビームは、NDフィルター3およびシャッター4を通過した後、凹面鏡14で反射および集光されて膜型光学素子8へ照射され、一方、光源2から出射された信号光の光ビームは集光レンズ7にて集光されて膜型光学素子8へ照射され、これら2本の光ビームは膜型光学素子8内部の交点15において交差するように調節される。更に交点15において、凹面鏡14で反射および集光された制御光の焦点と、集光レンズ7にて集光された信号光の焦点とが一致するように調節することによって、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うようにすることができる。

【0083】制御光の光ビームは膜型光学素子8を透過した後、受光レンズ9および波長選択透過フィルター10を通過してから光検出器11によって受光される。波長選択透過フィルター10は、光学素子8から散乱してくる信号光を完全に遮蔽する一方で、制御光を効率良く透過させるような波長選択透過特性のフィルターである。これによって、光学素子8を透過してきた制御光の光強度を常時測定することができる。

【0084】信号光の光ビームは膜型光学素子8を透過した後、受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過した後、光検出器22にて受光される。波長選択透過フィルター20は、光学素子8から散乱してくる

制御光を完全に遮蔽する一方で、信号光を効率良く透過させるような波長選択透過特性のフィルターである。

【0085】次に、信号光が通過する平面光導波路型光学素子17へ垂直方向から制御光を入射させる装置の機能構成を図24に例示する。

【0086】図24において、光源2から出射された信号光の光ビームは集光レンズ7にて集光されてプリズム13へ照射され、平面光導波路型光学素子17へ導かれる。一方、光源1から出射された制御光の光ビームは、NDフィルター3およびシャッター4を通過した後、凹面鏡14で反射および集光されて平面光導波路型光学素子17の光透過部分へ照射される。信号光および制御光の2本の光ビームは、光導波路型光学素子17内部の交点15において交差するように調節される。更に交点15と凹面鏡14で反射および集光された制御光の焦点とが一致するよう調節される。

【0087】制御光の光ビームは光学素子17を垂直方向に透過した後、受光レンズ19および波長選択透過フィルター10を通過してから光検出器11によって受光される。波長選択透過フィルター10は、光学素子17から散乱してくる信号光を完全に遮蔽する一方で、制御光を効率良く透過するような波長選択透過特性のフィルターである。これによって、光学素子17を透過した制御光の光強度を常時測定することができる。

【0088】信号光の光ビームは光導波路型光学素子17を通過した後、プリズム18および受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過してから、光検出器22にて受光される。波長選択透過フィルター20は、光学素子17から散乱によって出射してくる制御光を完全に遮蔽する一方で、信号光を効率良く透過するような波長選択透過特性のフィルターである。

【0089】本発明の光応答性組成物および光学素子で用いられる前記の一般式〔1〕で表されるポリメチン色素は、励起状態吸収を利用した光制御方法に特に適した光吸収特性を発揮する。

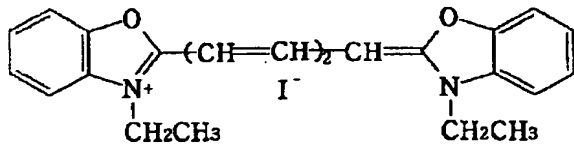
【0090】従って、本発明の光制御方法では、制御光および信号光を収束させ、かつ、収束された制御光および信号光が光学素子中の同一光路を伝播するようにさせることにより、光応答性組成物から成る光学素子中の励起状態の前記色素分子と制御光および信号光の光子の相互作用効率を著しく向上させることが可能となり、その結果、従来に比べ低い光パワーで十分な大きさおよび速度の光応答を光応答性の光学素子から引出すことが可能になる。

【0091】

【実施例】以下、実施例を示し、更に詳しく本発明について説明する。

【0092】〔実施例1〕下記の化学式で表される化学構造の色素

【化1】



3、3'-ジエチルオキサジカルボシアニンヨード（慣用名DODCI）：23.0mgおよびポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル：1977.0mgをアセトン：200mlに溶解し、n-ヘキサン：300ml中へかき混ぜながら加えて析出した沈殿（色素およびポリマーの混合物）を濾別し、n-ヘキサンで洗浄してから減圧下乾燥し、粉碎した。

【0093】得られた色素およびポリマーの混合粉末を 10^{-5} Pa未満の超高真空中、 100°C で2日間加熱を続け、残留溶媒等の揮発成分を完全に除去して、光応答性組成物の粉末を得た。この粉末20mgをスライドガラス（25mm×76mm×厚さ1.150mm）およびカバーガラス（18mm×18mm×厚さ0.150mm）の間に挟み、真空中 150°C に加熱し、2枚のガラス板を圧着する方法（真空ホットプレス法）を用いてスライドガラス／カバーガラス間に色素／ポリマーの膜（膜厚 $50\mu\text{m}$ ）を作成した。なお、色素／ポリマー膜中の色素濃度は、色素／ポリマー混合物の密度を1.06として計算すると、 $2.5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ である。

【0094】以上のようにして作成した膜型光学素子の透過率スペクトルを図26に示す。

【0095】この膜の透過率は制御光の波長（633nm）で38.0%、信号光の波長（694nm）で90.5%であった。

【0096】この膜型光学素子を図21に例示した構成の光学装置の集光レンズ7の焦点位置に、前記色素／ポリマー膜の中心が来るよう調節して装着した。制御光の光源1としてHe-Neレーザー（発振波長633nm、ビーム直径1mmのガウスビーム）および信号光の光源2として半導体レーザー（発振波長694nm、連続発振出力3mW、光学的にビーム形状を整形したビーム直径8mmのガウスビーム）を用いた。なお、この実施例では、NDフィルター3によって、膜型光学素子8へ入射する制御光のパワーを0.5mWないし25mWの範囲で調節した。シャッター4として機械式シャッター（作動時間80ミリ秒）またはポッケルスセル（作動時間2マイクロ秒）を用いた。集光レンズ7および受光レンズ9として、焦点距離5mm、開口数0.65の顕微鏡用対物レンズを用いた。

【0097】図21の光学装置を用いて光制御の実験を行い、図25に示すような光強度変化を観測した。その詳細は以下に述べる通りである。

【0098】まず、制御光の光ビームと信号光の光ビームとが、膜型光学素子8内部の同一領域で焦点を結ぶように、それぞれの光源からの光路、光混合器6、および

集光レンズ7を調節した。次いで、波長選択フィルター20の機能を点検するため、光源2を消灯した状態で、光源1を点灯し、シャッター4を開閉して光検出器22に応答が全く生じないことを確認した。

【0099】シャッター4を閉じた状態で制御光の光源1を点灯し、次いで、時刻 t_1 において光源2を点灯し光学素子8へ信号光を照射すると、光検出器22の信号強度はレベルCからレベルAへ増加した。

【0100】時刻 t_2 においてシャッター4を開放し、光学素子8内部の信号光が伝播しているのと同じ光路へ制御光を照射すると光検出器22の信号強度はレベルAからレベルBへ減少した。この変化の応答時間は2マイクロ秒未満であった。

【0101】時刻 t_3 においてシャッター4を閉じ、光学素子への制御光照射を止めると光検出器22の信号強度はレベルBからレベルAへ復帰した。この変化の応答時間は3マイクロ秒未満であった。

【0102】時刻 t_4 においてシャッター4を開放し、次いで時刻 t_5 において閉じると、光検出器22の信号強度はレベルAからレベルBへ減少し、次いでレベルAへ復帰した。

【0103】時刻 t_6 において光源2を消灯すると光検出器22の出力は低下し、レベルCへ戻った。

【0104】以上まとめると、膜型光学素子8へ、入射パワー0.5mWないし25mWの制御光を図25の111に示すような波形で表される光強度の時間変化を与えて照射したところ、信号光の光強度をモニターして示す光検出器22の出力波形は図25の222に示すように、制御光の光強度の時間変化に対応して可逆的に変化した。すなわち、制御光の光強度の増減または断続により信号光の透過を制御すること、言い換えれば、光で光を制御すること（光・光制御）、または、光で光を変調すること（光・光変調）ができるということが確認された。

【0105】なお、制御の光の断続に対応する信号光の光強度の変化の程度は、前記の光検出器22の出力レベルA、BおよびCを用いて次に定義される値 ΔT 〔単位%〕によって定量的に比較することができる。

【0106】

【数1】 $\Delta T = 100 \left[(A - B) / (A - C) \right]$

ここで、Aは制御光を遮断した状態で信号光の光源2を点灯した場合の光検出器22の出力レベル、Bは信号光と制御光を同時に照射した場合の光検出器22の出力レベル、Cは信号光の光源2を消灯した状態の光検出器22の出力レベルである。例えば、光応答が最大の場合、レベルBはレベルCと同一になり、 ΔT は最大値100%になる。一方、光応答が検出されない場合、レベルBはレベルAと同一となり、 ΔT は最小値0%となる。

【0107】膜型光学素子8への制御光入射パワーを3.0mWから24mWの範囲で変化させて光応答 ΔT

の大小を比較したところ、表1に掲げるような結果が得られた。

【0108】

【表1】

制御光 (633nm) 入射パワー/mW	信号光 (694nm) 光応答ΔT/%
3.0	27
5.0	36
10.0	57
15.0	71
20.0	79
24.0	83

即ち、光源1から光学素子への入射パワーが5.0mWという比較的小さい値のときでも、ΔT=36%という比較的大きな光応答を与えることが判った。

【0109】〔比較例1〕特開昭63-236013号公報の実施例を参考にして、実施例1で用いた色素：3,3'-ジエチルオキサジカルボシアニンヨード(DODCI)について、ゾーンメルティング法またはブリッジマン法によって結晶化を試みたが、この色素は溶融と同時に急激に熱分解するため実施困難であった。なお、色素が熱分解を起こす温度の測定は、試料加熱速度、測定雰囲気、試料の履歴などの影響を受けるため絶対的な値を求めることは容易でないが、窒素雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で示差熱重量分析を行ったところ、エキシトン社の市販品について特に手を加えずに測定した場合、約210℃を越えた時点で重量減少が起こり始め、約230℃で急激な分解ピークを迎えることが判った。

【0110】一方、実施例1に記載したように、適切なマトリックス材料中へ色素を溶解または分散させた光応

答材料を用いることによって、色素の熱分解温度よりも遥かに低い温度で光学素子へ加工することが可能になる。

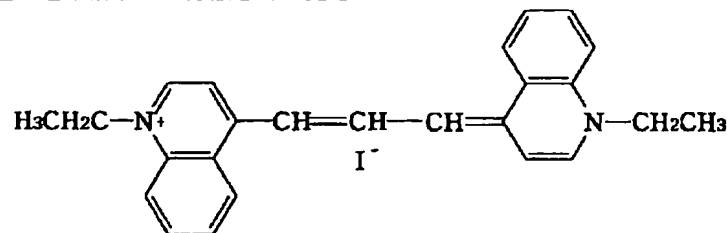
【0111】〔比較例2〕色素を用いず、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピルのみを用いた他は実施例1と同様にしてマトリックス材料単独の薄膜(膜厚50μm)を作成した。

【0112】この薄膜について実施例1と同様にして光応答の評価試験を行ったが、制御光の波長帯域(633nm)の光を断続しても信号光の波長帯域(694nm)の光強度は全く変化しなかった。すなわち、マトリックス材料単独では光応答は全く観測されない。

【0113】この比較例から明らかなように実施例1で観察された光応答は、前記の色素の存在に起因するものであることは明らかである。

【0114】〔実施例2〕実施例1に記載の色素の代りに下記構造式の色素

【化2】



1,1'-ジエチル-4,4'-キノカルボシアニンヨード(慣用名クリプトシアニン):9.1mgおよびポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル:1990.9mgを用いた他は、実施例1と同様にして実施例2の膜型光学素子(色素/樹脂部分の膜厚30μm)を製造した。なお、色素/ポリマー膜中の色素濃度は、色素/ポリマー混合物の密度を1.06として計算すると、 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ である。

【0115】この膜型光学素子の透過率スペクトルを図27に示す。

【0116】この膜の透過率は制御光の波長(694nm)で0.15%、信号光の波長(830nm)で88.2%であった。

【0117】次いで、図21に例示するような光学装置の配置を用い、制御光の光源1として発振波長694nm、出力5mWの半導体レーザー、信号光の光源2とし

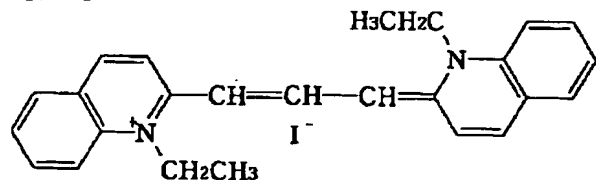
て発振波長830nm、出力5mWの半導体レーザーを、それぞれ用いた他は実施例1と同様にして、実施例2の膜型光学素子の光応答を試験した。

【0118】その結果、制御光(694nm)の光入射パワー5mWのとき、信号光の波長830nmで光応答の大きさ ΔT は75%であった。また、応答速度は2.7マイクロ秒未満であった。

【0119】〔比較例3〕特開昭63-236013号公報の実施例を参考にして、実施例2で用いた色素：クリプトシアニンについて、ゾーンメルティング法またはブリッジマン法によって結晶化を試みたが、この色素は溶融と同時に急激に熱分解するため実施困難であった。なお、色素が熱分解を起こす温度の測定は、試料加熱速度、測定雰囲気、試料の履歴などの影響を受けるため絶対的な値を求めることは容易でないが、窒素雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で示差熱重量分析を行ったところ、東京化成の市販品について特に手を加えずに測定した場合、約200℃を越えた時点で重量減少が起り始め、約250℃で急激な分解を起こすことが判った。

【0120】〔実施例3〕特開平5-275789号公報に記載されている方法を参考にして、プラスチック光ファイバー型の光学素子を次のようにして製造した。すなわち、内径10mm、肉厚1mm、長さ36mmのパイレックスガラス製重合管へ窒素雰囲気下、メタクリル酸メチル：27g、過酸化ベンゾイル：135mgおよびn-ブチルメルカプタン：54mgを仕込み、管を密封してから重合管回転装置を内蔵した加熱装置へ、重合管の中心軸(回転軸)を水平にして取り付けた。この重合管を毎分約2000回転で回転させながら70℃で24時間加熱し、前記モノマーを管内壁に沿って中空状に重合固化させた。次いで、この中空部分に窒素雰囲気下、メタクリル酸メチル：10g、重合開始剤(パーヘキサ3M)：62.5mg、n-ブチルメルカプタン：19mg、フタル酸ベンジルn-ブチル：2.5gおよび下記化学式の色素

【化3】



1、1'-ジエチル-2、2'-カルボシアニンヨージド：0.714mgを仕込み、管を密封してから重合管回転装置を内蔵した加熱装置へ、重合管の中心軸(回転軸)を水平にして取り付けた。

【0121】この重合管を毎分約50回転でゆっくり回転させながら95℃で20時間加熱し、回転を止めてから110℃の乾燥機へ移し、24時間、熱処理を行った。重合管を割って得られたプリフォームを取りだし、133Pa以下の減圧下、110℃で30時間、熱処理

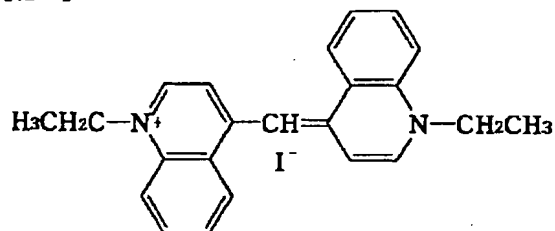
を行った。このプリフォームをガラス転移温度以上に加熱し、熱延伸して直径500μmのプラスチック光ファイバーを製造し、これを長さ10mmに切出し端面を研磨して、ファイバー型光学素子を作成した。

【0122】このファイバー型光学素子(長さ10mm)の透過率スペクトルは図28に示す通りであり、透過率は制御光の波長(633nm)で0.18%、信号光の波長(694nm)で88.5%であった。

【0123】この光学素子を図22に記載したような構成の光学装置へ取り付け、以下、実施例1の場合と同様な操作を行って光応答の評価実験を行った。

【0124】試験結果は、制御光のパワー6.5mWのとき、光応答の大きさ ΔT は76%であり、そのときの応答速度は2マイクロ秒未満という優れた値であった。

【0125】〔実施例4〕下記構造式の色素【化4】

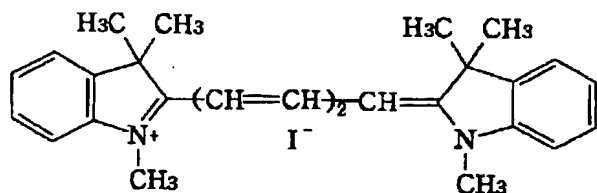


1、1'-ジエチル-4、4'-シアニンヨージド：0.514mgおよびポリビニルアルコール(重合度2000)：10.0gをジメチルスルホキシドに溶解した溶液を、光学研磨したガラス基板16(直径30mm、厚さ4mm)の表面へスピンコート法によって塗工し、真空乾燥機にて0.01Paの減圧下、80℃で4日間、加熱乾燥および熱処理し、平面導波路型の光学素子17を製造した。

【0126】得られた塗工薄膜部分の膜厚は40μmであった。そして、ライトガイド式分光光度計とプリズムカップリングの手法を用いて、この平面光導波路型光学素子の光導波路長を10mmとした場合の透過率スペクトルを測定した。この結果を図29に示す。

【0127】この薄膜へ図24に示すように、プリズムカップリングの手法によって、信号光として発振波長694nmで出力5mWの半導体レーザーを照射し、出射光を検出器22で検出した。ここで、信号光が透過している光導波路部分に垂直な方向から制御光としてヘリウム・ネオンレーザーを、シャッター4を通して照射し、実施例1の場合と同様に試験し、光応答が得られることを確認した。

【0128】〔実施例5〕下記構造式の色素【化5】



1、1'、3、3、3'、3' -ヘキサメチルインドジカルボシアニンヨード：4.82mgおよびポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル：1995.2mgを用いた他は実施例1と同様にして実施例5の膜型光学素子（色素／樹脂部分の膜厚130 μ m）を製造した。

【0129】なお、色素／ポリマー膜中の色素濃度は、色素／ポリマー混合物の密度を1.06として計算すると、 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ である。

【0130】この膜型光学素子の透過率スペクトルを図30に示す。

【0131】この膜の透過率は制御光の波長（694nm）で38.6%、信号光の波長（780nm）で91.9%であった。

【0132】この膜型光学素子を図23に例示するような構成の光学装置に取り付け、制御光の光源1として発振波長694nm、出力5mWの半導体レーザーを、信号光の光源2として発振波長780nm、出力3mWの半導体レーザーを、集光レンズ7および受光レンズ9として焦点距離5mm、開口数0.65の顕微鏡用対物レンズを用い、膜型光学素子8の中を収束されて透過していく信号光および制御光のそれぞれの焦点が、交点15において重なり合うように、制御光の光ビームを凹面鏡14で収束させて照射するよう装置構成要素を調節した。なお、実施例1におけるように制御光と信号光の光路を一致させてから共通の集光レンズで収束させる方法に比べ、この実施例のように制御光と信号光とを別の方向から収束・照射して焦点位置を一致するように調整する方法の場合、使用する装置構成要素・部品について極めて高い精度が要求される。

【0133】以下、実施例1の場合と同様にして膜型光学素子の光応答を試験した。

【0134】試験結果は、制御光のパワー4.5mWのとき、信号光の光応答の大きさ ΔT は79.8%であり、そのときの応答速度は2マイクロ秒未満という優れた値であった。

【0135】【実施例6】本発明の光制御光法において光応答を大きくするためには前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子

密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置すれば良いが、そのためには信号光および制御光を実質的に同一光路で伝播させることが好ましい。なお、前記制御光および前記信号光の電場の振幅分布がガウス分布となっているガウスビームの場合、集光レンズ7などで、開き角 2θ で収束させたときの焦点Fc近傍におけるビームおよび波面30の様子を図31に示す。ここで、波長 λ のガウスビームの直径 $2\omega_0$ が最小になる位置、すなわちビームウエストの半径 ω_0 は次の式で表される。

【0136】

$$\text{【数2】 } \omega_0 = \lambda / (\pi \cdot \theta)$$

例えば、実施例1で用いた集光レンズ（焦点距離5mm、開口数0.65）で波長633nm、ビーム直径1mmの制御光を収束したときのビームウエストの半径は2.02 μ m、同様にして波長694nm、ビーム直径8mmの信号光を収束したときのビームウエストの半径は0.327 μ m（ほぼ回折限界）と計算される。

【0137】図32に示すように、信号光および制御光が「実質的に同一光路」と看做することができるのは次のような場合である：

- 1) 制御光と信号光の光軸が互いに平行であって、制御光の光路、例えば断面L02（半径 r_2 ）の中に信号光の光路、例えば断面L+1、L01、またはL-1（半径 r_1 ： $r_1 \leq r_2$ ）が重なって伝搬する場合、
- 2) 制御光と信号光の光軸が互いに平行であって、信号光の光路、例えば断面L02（半径 r_2 ）の中に制御光の光路、例えば断面L+1、L01、またはL-1（半径 r_1 ： $r_1 \leq r_2$ ）が重なって伝搬する場合、
- 3) 制御光と信号光の光軸が互いに平行（光軸間の距離l+1、l-1、またはl+1+l-1）であって、制御光の光路が断面L+1、L01、またはL-1のいずれか、信号光の光路も断面L+1、L01、またはL-1のいずれかである場合。

【0138】次に示す表2のデータは、一例として、実施例1の装置において、信号光の光路を断面L02（直径8mm）に固定し、断面L+1、L01、またはL-1（直径1mm）の制御光の光路（光軸）を光軸間の距離l+1またはl-1として0.9ないし1.2mm平行移動した場合の、信号光・光応答の大きさ ΔT の変化を示したものである。

【0139】

【表2】

制御光 (633nm) の 平行移動距離 l / mm	信号光 (694nm) の 光応答 ΔT / %
-0.9	68
-0.6	82
-0.3	84
0.0	88
+0.3	84
+0.6	81
+0.9	67
+1.2	32

この表 2 に示されるように、信号光および制御光の光軸が完全に一致している場合の光応答が最大であるが、光軸間の距離 l + l または l - l が ± 0.6 mm 程度ずれても、光応答の大きさ ΔT は 6 ないし 7 ポイントほど変化するにすぎない。すなわち、収束された信号光および制御光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域（ビームウエスト）が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路がそれぞれ配置され、これらの領域の重なりあいが最大になったとき、すなわち、前記制御光および前記信号光の光軸が完全に一致したとき前記光応答は最大になること、前記制御光および前記信号光の光路が実質的に同一のとき、充分大きな光応答が得られることが判った。

【0140】【実施例 7】実施例 1 の装置配置（図 2 1）においては膜型光学素子 8 を透過した信号光のビームを受光レンズ 9 で平行ビームまたは収束ビームに戻して、信号光の光束のすべてが光検出器 22 へ入射するように調節している。このような装置・光学部品配置においては前述のように、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答 22 が観察される。

【0141】ここで、光応答性光学素子を透過した信号光の光束の一部分、例えば、光束の中心部分（ビーム半径の数割程度）のみを検出器 22 へ入射するように装置を調整すると、以下に述べるように、前記制御光による前記信号光の光束密度変調、特に、信号光の照射に対応して信号光のみかけの強度が増大する方向の光応答 223 を取り出すことが可能になる。

【0142】光検出器 22 への入射光量を制限し、信号光の一部分、例えば中心部分だけが入射するようにするためには、図 33 に示すように、次のような方法がある：

1) 集光レンズ 7 と光応答性薄膜 8 の距離 d_{78} を変化さ

せる。

【0143】2) 受光レンズ 9 と光応答性薄膜 8 の距離 d_{89} を変化させる。

【0144】3) 絞り 23 を用いる。

【0145】制御光の照射によって、信号光の屈折率が変化して、ビーム中心部分の光束密度が高まれば、検出器 22 の信号強度は増大する。すなわち、制御光の照射によって、「みかけの透過率」が増大する方向の光応答が観測される。

【0146】例えば、実施例 1 の装置配置および諸条件において、まず、受光レンズ 9 と膜型光学素子 8 との距離 d_{89} を変えて、膜型光学素子 8 を透過した信号光の光束の中心部分（ビーム半径の約 30%）のみが光検出器 22 へ入射するよう調節した。次いで、集光レンズ 7 および受光レンズ 9 の間隔を固定したまま、膜型光学素子 8 と集光レンズ 7 の距離 d_{78} を変化させ、同一の光路で収束された制御光および信号光の焦点位置と膜型光学素子 8 との位置関係を変化させたところ、膜型光学素子 8 を、上記の透過率低下方向の光応答性が最も大きく観測される位置を基準として、集光レンズ 7 側へ 0.1 mm 近づけた位置、および集光レンズ 7 側から 1.2 mm 遠ざけた位置で、信号光の強度が増大する方向の光応答が観測された。なお、ここでは前記膜型光学素子 8 のカバーガラス側から信号光および制御光が入射し、スライドガラス基板側から出射するような向きに光学素子を配置した。

【0147】更にここで、同一の光路で収束された制御光と信号光の焦点位置と光学素子の位置関係を変化させる方法としては、例えば精密ねじによる微動機構を設けた架台、圧電素子アクチュエータを設けた架台、または超音波アクチュエータを設けた架台などの上に膜型光学素子 8 を取り付け、上記のように移動させる他、集光レ

ンズ 7 の材質に非線形屈折率効果の大きいものを用いて制御光パルスのパワー密度を変えて焦点位置を変化させる方法、集光レンズ 7 の材質に熱膨張係数の大きいものを用いて加熱装置で温度を変えて焦点位置を変化させる方法などを用いることができる。

【0148】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法によれば、例えば、可視領域にあるレーザー光を制御光として、近赤外線領域にある信号光を効率良く変調することが、電子回路などを一切用いることなく、極めて単純な光学装置によって実用上十分な応答速度で実現可能になる。

【0149】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法を用いた可視光線レーザーによる近赤外線レーザーの直接変調は、例えば、ポリメチルメタクリレート系プラスチック光ファイバー中を伝搬させるのに適した可視光線レーザーによって、空气中を伝搬させるのに適した近赤外線レーザーを直接変調するような用途において極めて有用である。

【0150】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法は、例えば光コンピューティングの分野において新しい光演算方式を開発する上で役立つことが期待できる。

【0151】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法によれば、前記光学素子に用いられる材料の選択範囲を広げ、かつ光学素子への加工を容易にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 2】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 3】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 4】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 5】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 6】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 7】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 8】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 9】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 10】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 11】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 12】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 13】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 14】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 15】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 16】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 17】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 18】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 19】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 20】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 21】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 22】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 23】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 24】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 25】制御光および信号光の光強度時間変化を例示した図である。

【図 26】実施例 1 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 27】実施例 2 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 28】実施例 3 のファイバー型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 29】実施例 4 の平面導波路型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 30】実施例 5 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 31】集光レンズなどで収束されたガウスビームの焦点近傍における様子を表した模式図である。

【図 32】制御光および信号光の光路（および光軸）の関係を例示した図である。

【図 33】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

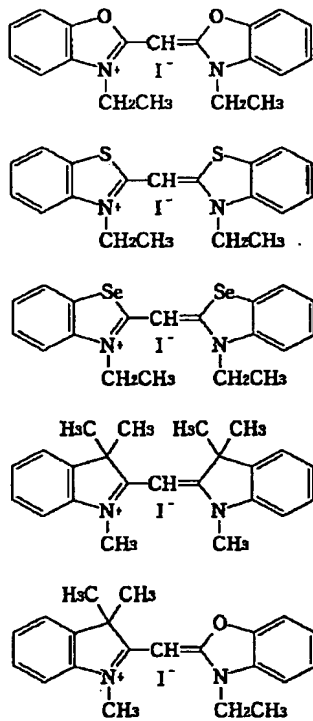
【符号の説明】

1 制御光の光源、 2 信号光の光源、 3 ND フィルター、 4 シャッター、 5 半透過鏡、 6 光混合器、 7 集光レンズ、 8 本発明の光学素子（膜型）、 9 受光レンズ、 10 波長選択透過フィルター（信号光遮断用）、 11 光検知器（制御光

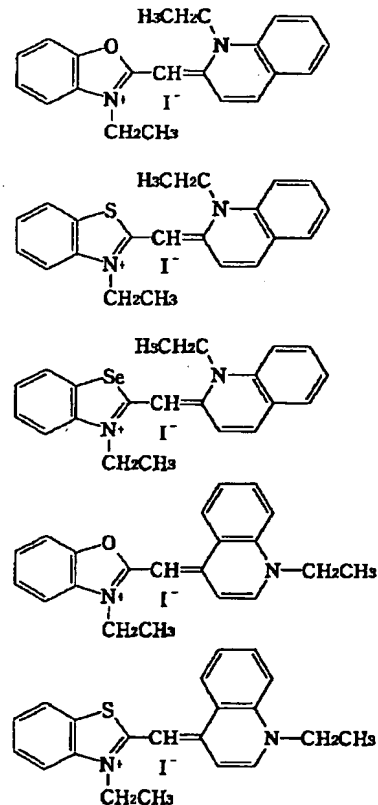
の光強度検出用)、12 本発明の光学素子(ファイバー型)、13 プリズム、14 凹面鏡、15 制御光および信号光の光ビーム交点、16 基板、17 本発明の光学素子(平面光導波路型)、18 プリズム、19 受光レンズ、20 波長選択透過フィルター(制御光遮断用)、22 光検知器(信号光の光強度検出用)、23 絞り、30 波面、100 オシロスコープ、111 光検出器11からの信号(制御光の光強度時間変化曲線)、222および223 光検出器22からの信号(信号光の光強度時間変化曲線)、A 制御光を遮断した状態で信号光の光源を点灯した場合の光検出器22の出力レベル、B 信号光の光源を点灯した状態で制御光を照射した場合の光検出器22の出力レベル、C 信号光を消灯した状態の光検出器22の出力レベル、d78 集光レンズ

7と光制御素子8の距離、d89 光制御素子8と受光レンズ9の距離、Fc 焦点、L01、L+1、L-1およびL02 信号光または制御光の光ビーム断面、l+1およびl-1 信号光または制御光の光軸の平行移動距離、r1 信号光または制御光の光ビーム断面L01、L+1またはL-1の半径、r2 信号光または制御光の光ビーム断面L02の半径、t1 信号光の光源を点灯した時刻、t2 制御光を遮断していたシャッターを開放した時刻、t3 制御光をシャッターで再び遮断した時刻、t4 制御光を遮断していたシャッターを開放した時刻、t5 制御光をシャッターで再び遮断した時刻、t6 信号光の光源を消灯した時刻、 θ 集光レンズで収束させた光ビームの外周部が光軸となす角度、 ω_0 集光レンズで収束させたガウスビームのビームウエスト(焦点位置におけるビーム半径)。

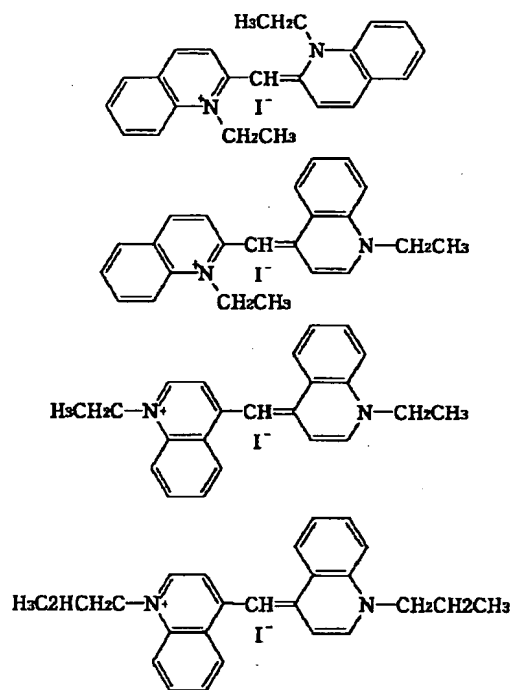
【図1】



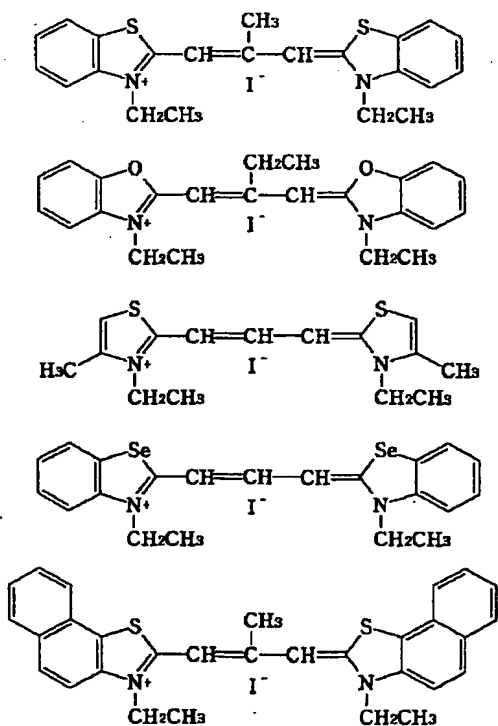
【図2】



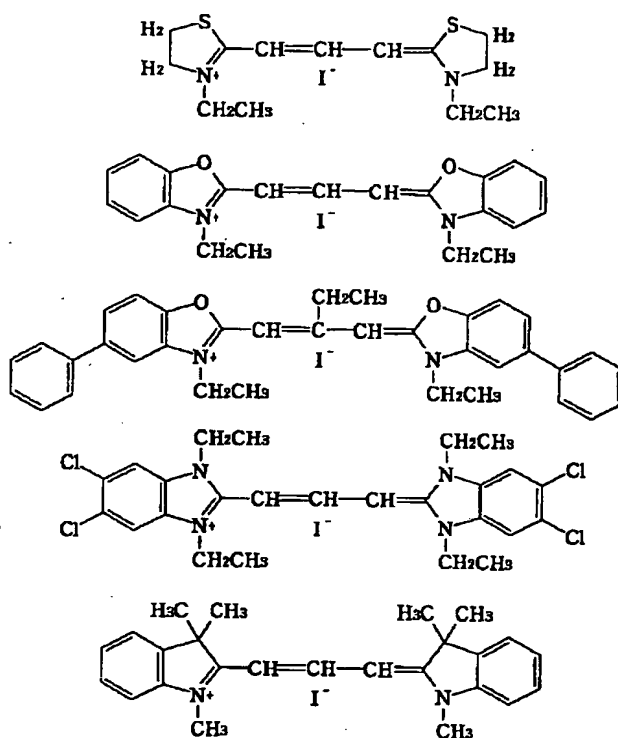
【図3】



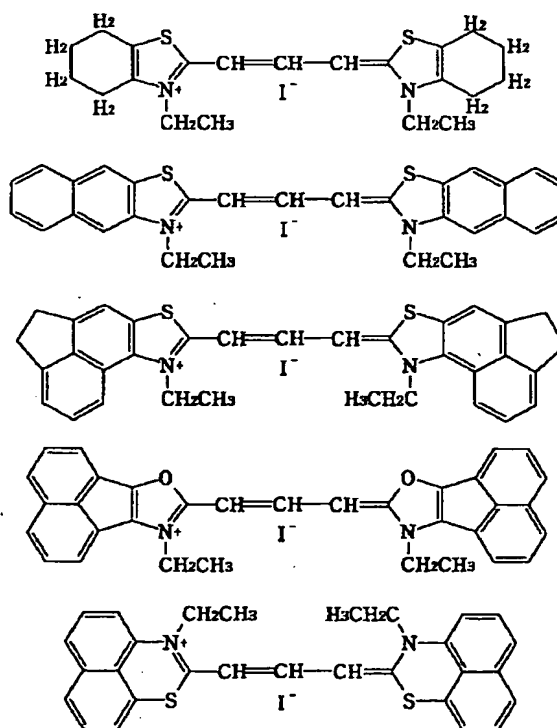
【図5】



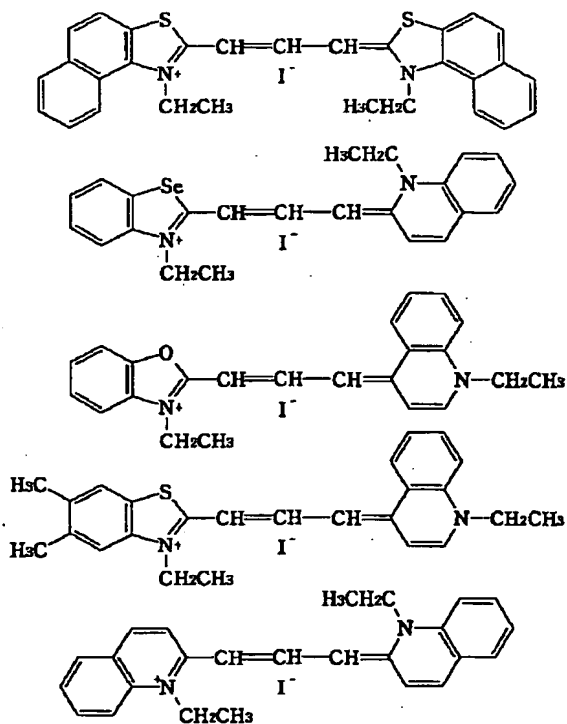
【図4】



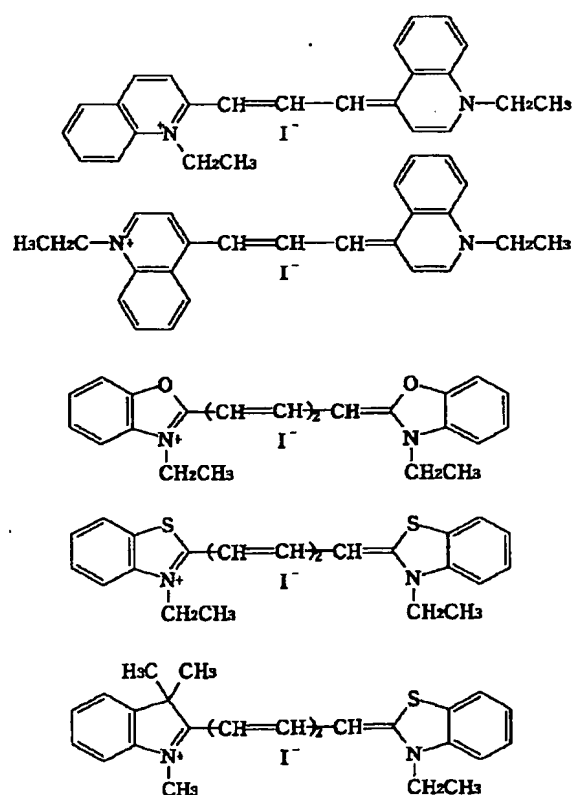
【図6】



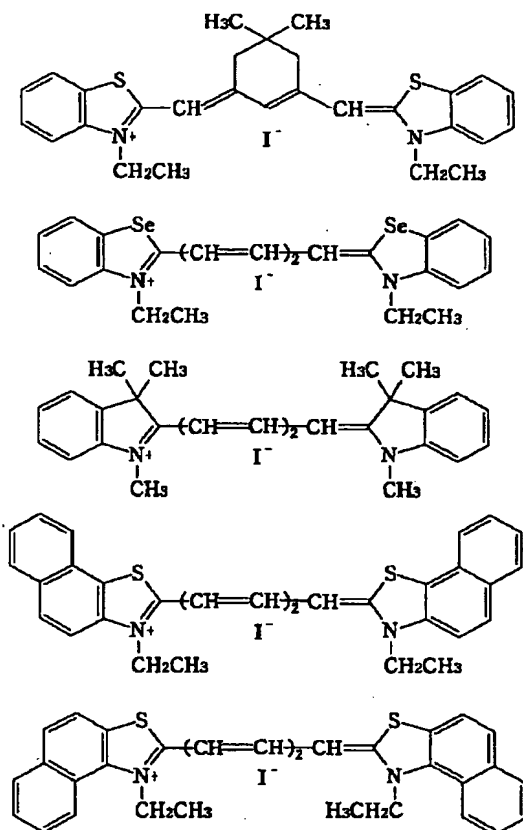
【図8】



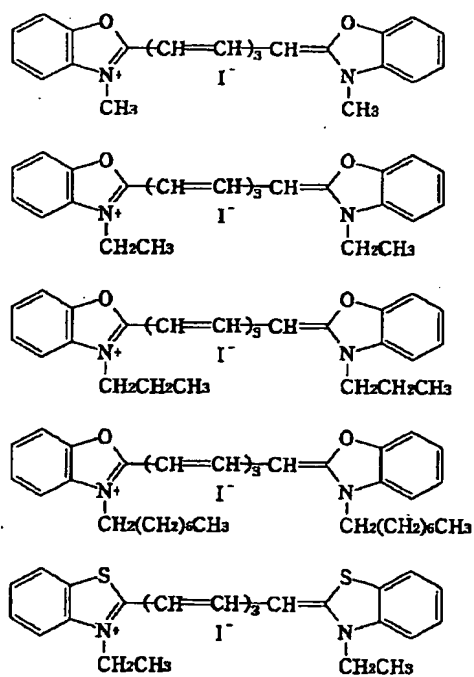
【圖 10】



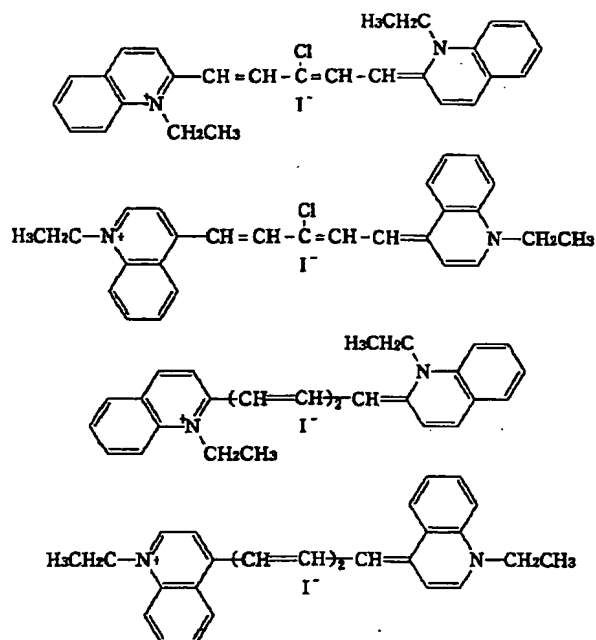
【図 1 1】



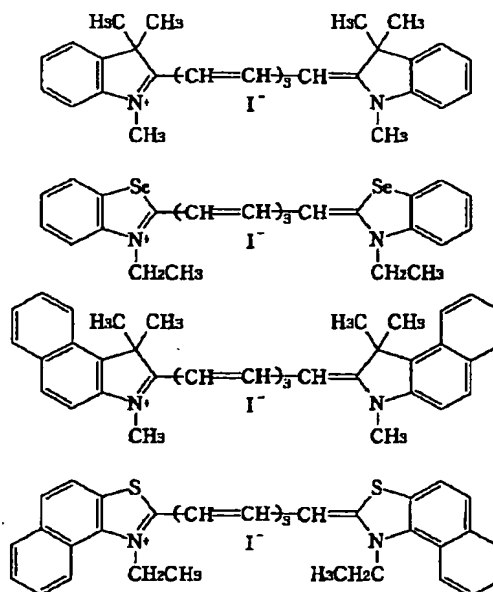
【図 1 3】



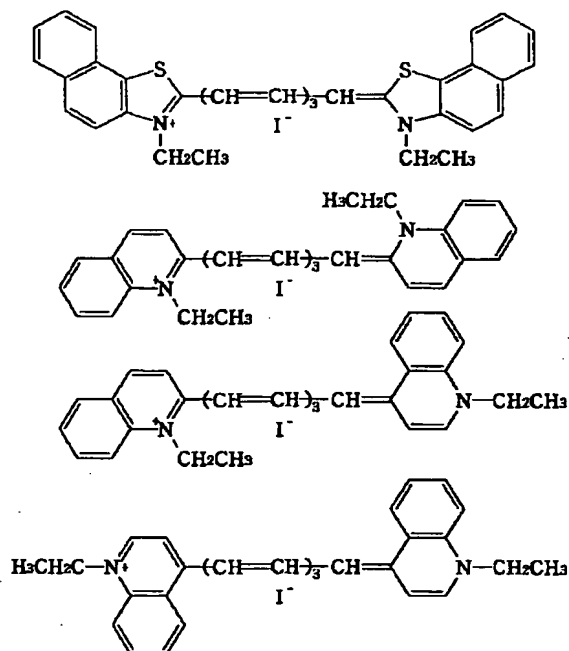
【図 1 2】



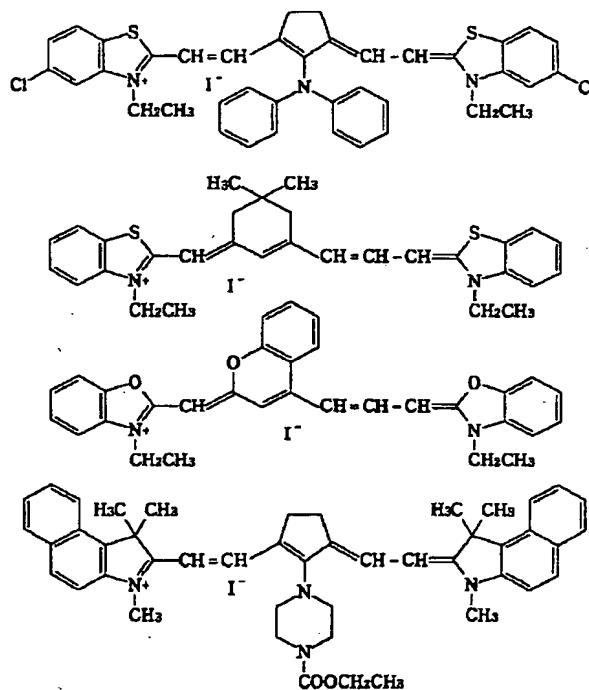
【図 1 4】



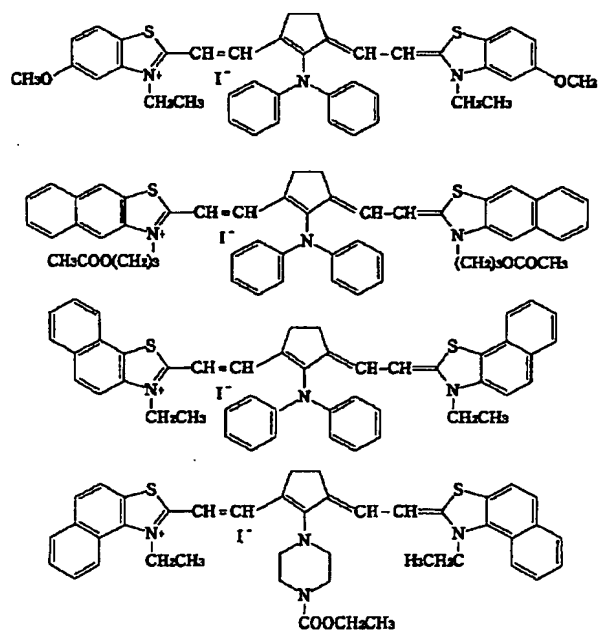
【図15】



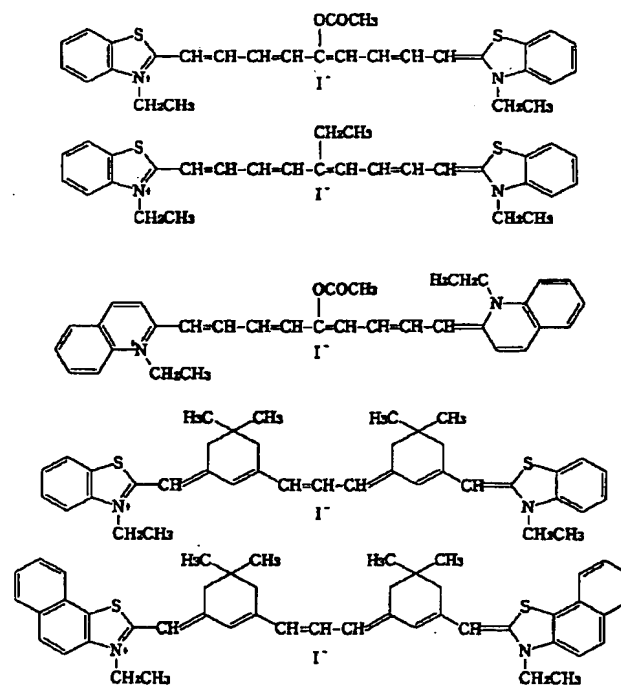
【図16】



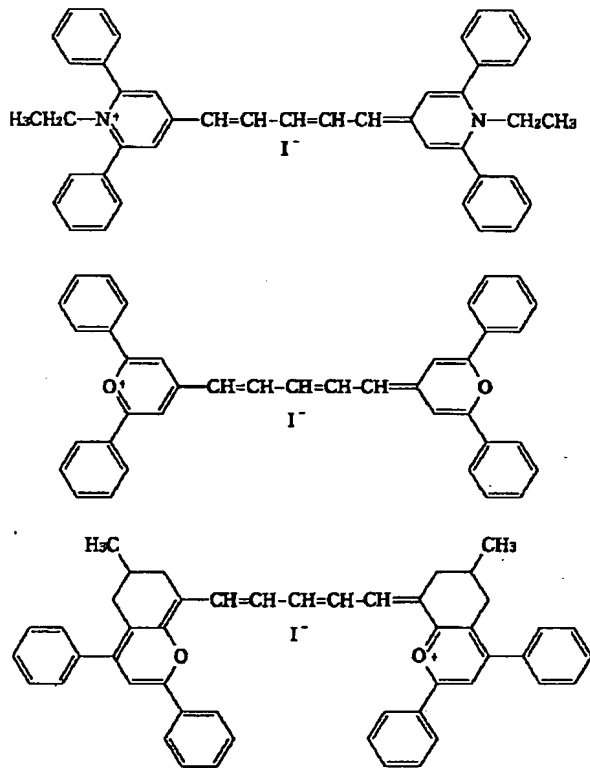
【図17】



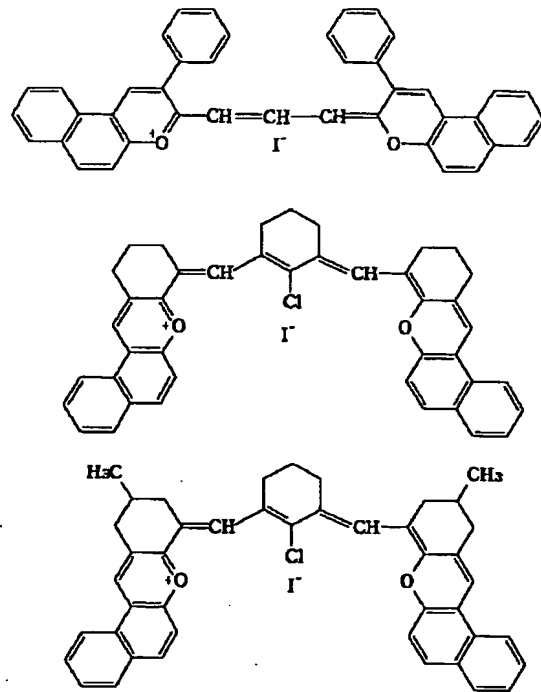
【図18】



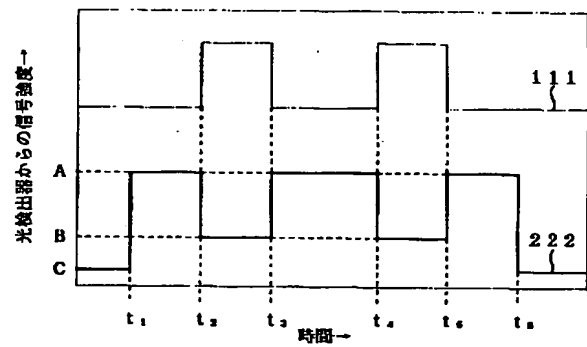
【図 19】



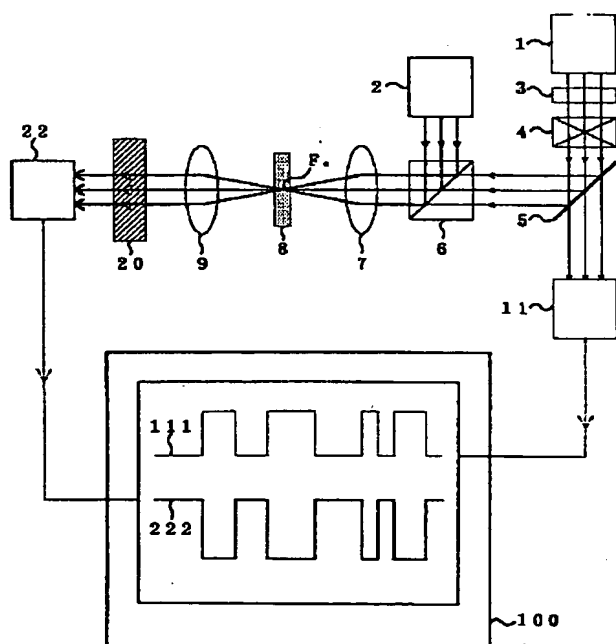
【図 20】



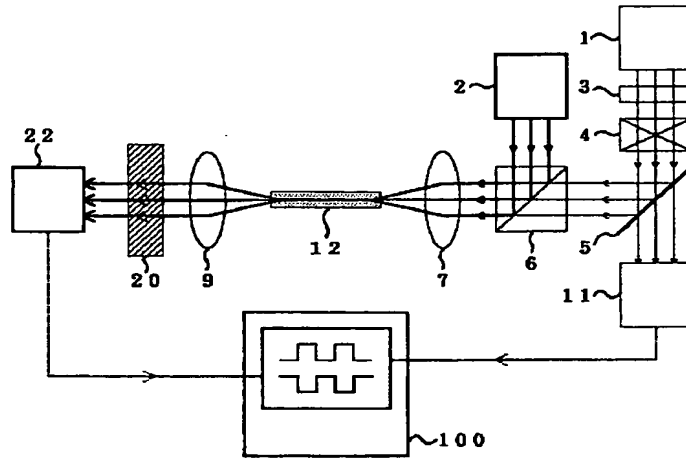
【図 25】



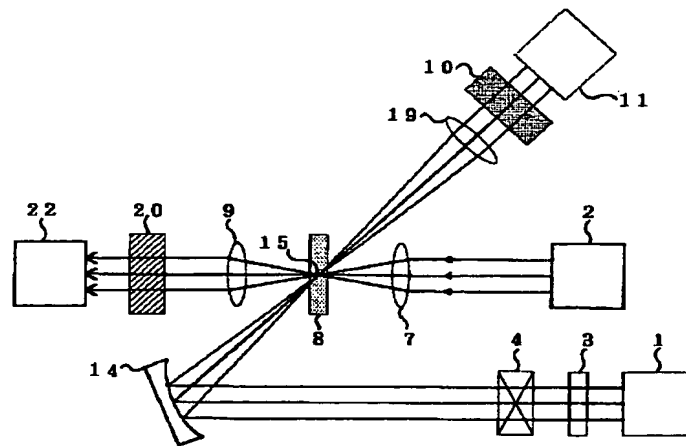
【図 21】



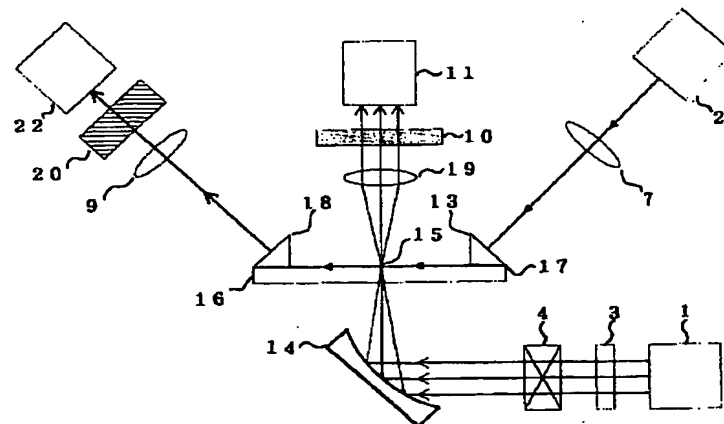
【図22】



【図23】

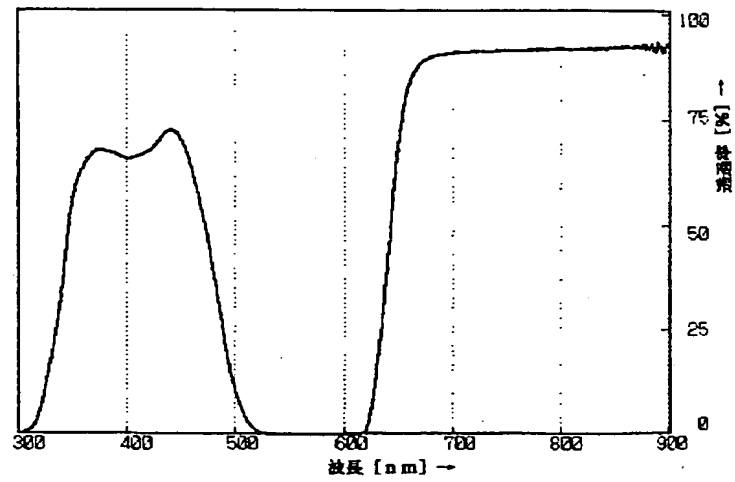


【図24】

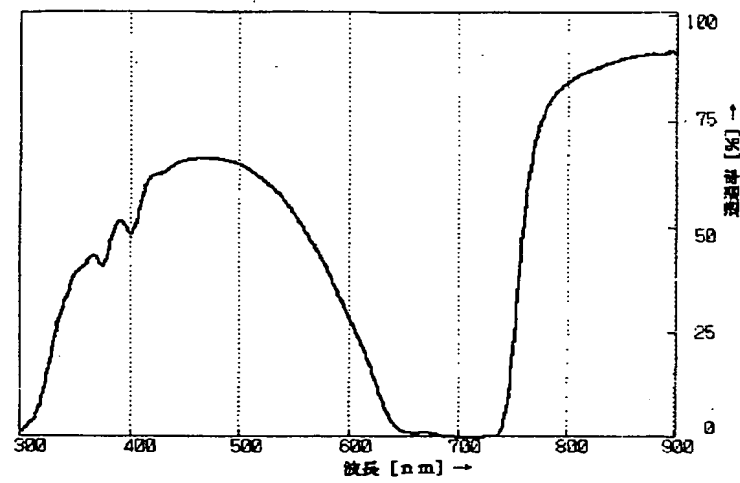


BEST AVAILABLE COPY

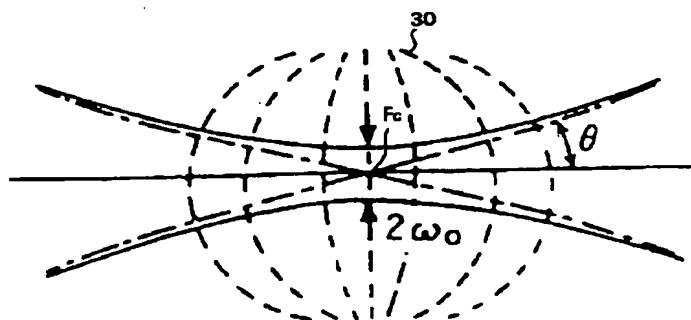
【図26】



【図27】

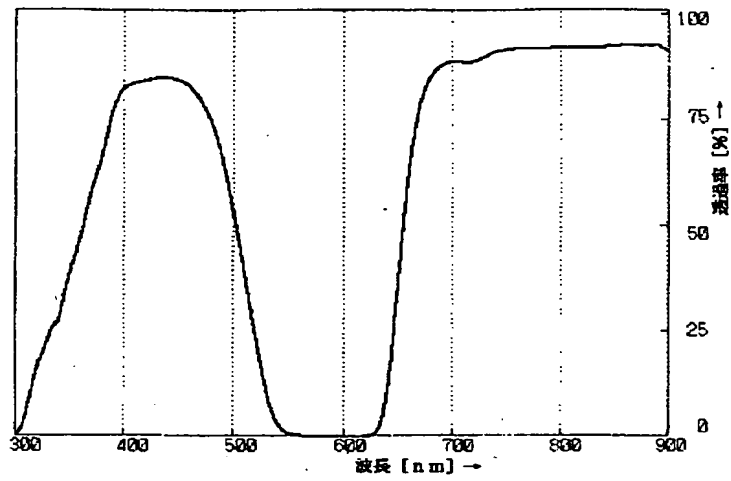


【図31】

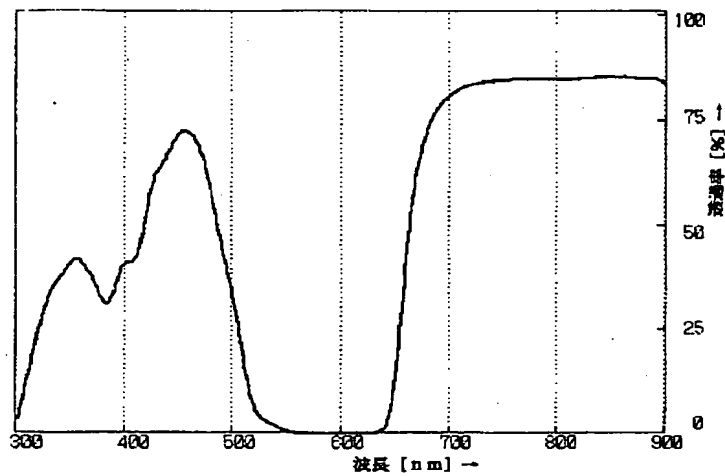


BEST AVAILABLE COPY

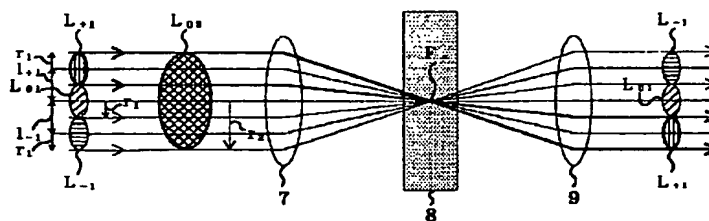
【図28】



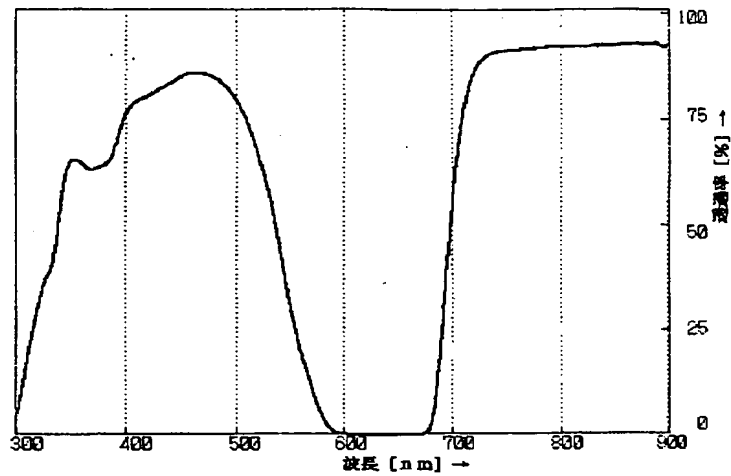
【図29】



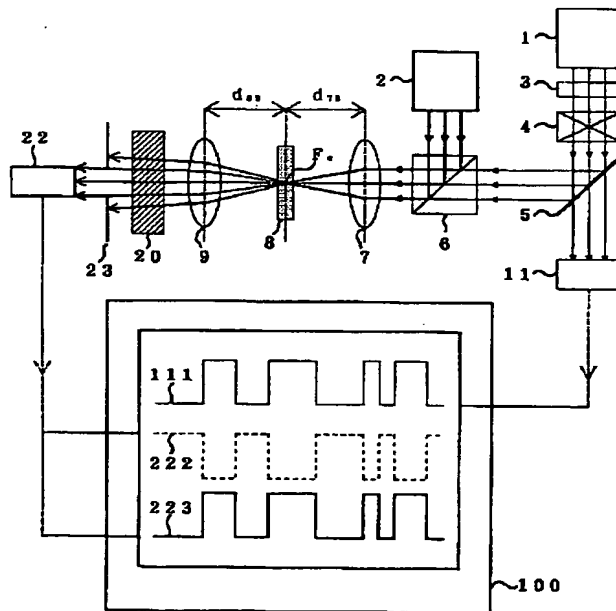
【図32】



【図 30】



【図 33】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 2 F 1/35

G 1 1 B 7/24

// C 0 7 D 209/14

213/36

215/12

215/14

235/14

識別記号

5 0 4

5 1 6

庁内整理番号

8721-5D

F 1

G 0 2 F 1/35

G 1 1 B 7/24

C 0 7 D 209/14

213/36

215/12

215/14

235/14

技術表示箇所

5 0 4

5 1 6

263/52

263/56

263/60

263/62

277/22

277/60

277/64

277/84

279/08

293/12

311/74

311/78

311/92 101

413/06 209

215

417/06 209

215

421/06

495/04 105

513/04 347

263/52

263/56

263/60

263/62

277/22

277/60

277/64

277/84

279/08

293/12

311/74

311/78

311/92 101

413/06 209

215

417/06 209

215

421/06

495/04 105A

513/04 347

(72) 発明者 甲斐 正勝

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番

地 日本ビクター株式会社内

(72) 発明者 上野 一郎

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番

地 日本ビクター株式会社内

(72) 発明者 田中 教雄

東京都足立区堀之内1丁目9番4号 大日

精化工業株式会社東京製造事業所内

(72) 発明者 宝田 茂

東京都足立区堀之内1丁目9番4号 大日

精化工業株式会社東京製造事業所内